

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-337691

(43)Date of publication of application : 24.12.1996

(51)Int.Cl.

C08L 23/02
B29C 47/06
B32B 5/18
B32B 27/30
C08L 23/18
C08L 23/26
C08L 53/02
C08L 75/04

(21)Application number : 08-074222

(71)Applicant : BASF CORP

(22)Date of filing : 28.03.1996

(72)Inventor : STEVENS JAMES

(30)Priority

Priority number : 95 412669 Priority date : 29.03.1995 Priority country : US

(54) PROTECTIVE COMPOSITION FOR REDUCING CHEMICAL ATTACK ONTO PLASTIC

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a protective composition which resists the expanding action of a polymer foam blowing agent and has excellent resistance to attack by the blowing agent by constituting the composition of a polyolefin, a specific copolymer and a styrene block copolymer.

SOLUTION: The protective composition is constituted of a polyolefin (e.g. a high density PE), preferably in an amount of 35-90 wt.% (hereinafter '%'); a copolymer to be derived from an ethylenically unsaturated aliphatic or alicyclic hydrocarbon monomer compound and a monomer containing a vinyl group and a carboxyl group, preferably in an amount of more than 2.5% to less than 30%; and a styrene block copolymer (e.g. a styrene/butadiene/block copolymer), preferably in an amount of 5-25%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

C08L 23/00

B32B 27/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96107219.9

[43]公开日 1997 年 2 月 19 日

[11] 公开号 CN 1143094A

[22]申请日 96.3.29

[30]优先权

[32]95.3.29 [33]US[31]412669

[71]申请人 美国BASF公司

地址 美国新泽西州

[72]发明人 J·史蒂芬斯

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 谭明胜

权利要求书 3 页 说明书 33 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 降低对塑料化学侵蚀的保护性组合物

[57]摘要

本发明提供了一种组合物和一种抵抗聚合物泡沫发泡剂在塑料如苯乙烯的聚合物上的发泡作用的聚合物膜。该聚合物膜为致冷设备提供了一适宜的屏障,其中高冲击性聚苯乙烯(HIPS)对来自聚氨基甲酸酯卤化发泡剂的化学侵蚀特别敏感。还提供了由热塑性合成树脂片如 HIPS,聚合物膜,聚合物泡沫和外壁部分制成的复合材料。该聚合物膜为至少三种聚合物和共聚物的混合物:聚烯烃,由包含烯属不饱和脂肪族或脂环族烃单体和包含乙烯基团和羧酸基团的单体化合物的单体衍生而来的共聚物和合成嵌段共聚物。

权 利 要 求 书

1. 抗聚合物泡沫发泡剂的发泡作用的组合物, 其含有:

- (a) 聚烯烃;
- (b) 由包含烯属不饱和脂肪族或脂环族烃单体和包含乙烯基团和羧酸基团的单体化合物的衍生而来的共聚物; 和
- (c) 苯乙烯嵌段共聚物。

2. 权利要求1的组合物, 其含有:

- (a) 占组合物重量35%至90%重量的聚烯烃;
- (b) 占组合物重量大于2.5%至小于30%重量的共聚物;
- (c) 占组合物重量5%至25%重量的苯乙烯嵌段共聚物。

3. 权利要求1的组合物, 其含有:

- (a) 40%至85%重量的聚烯烃;
- (b) 5%至20%重量的共聚物; 和
- (c) 10%至20%重量的苯乙烯嵌段共聚物。

4. 权利要求1, 2或3的组合物, 其中所述苯乙烯嵌段共聚物包括由至少两种不同单体衍生而来的嵌段共聚物, 其中单体包括苯乙烯, 乙烯, 乙炔或共轭双键结合的化合物, 每一种选择性地用马来酸或马来酸酐官能化。

5. 权利要求1, 2或3的组合物, 其含有:

- (a) 至少一种选自乙烯, 丙烯和丁烯的 C_2 - C_4 烯属不饱和单体的均聚物或共聚物;
- (b) 由至少一种选自乙烯, 丙烯, 丁烯的烯属不饱和脂肪族烃单

体和选自丙烯酸和异丁烯酸的单体衍生而来的共聚物;和

(c) 选自苯乙烯-丁二烯二嵌段,苯乙烯-乙烯-丙烯二嵌段;苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯三嵌段和星形嵌段共聚物的苯乙烯嵌段共聚物。

6. 权利要求1的组合物,进一步含有高冲击性聚苯乙烯。

7. 权利要求5的组合物,其中所述耐高冲击聚苯乙烯的量为占该组合物重量的10%至40%的重量。

8. 一种基本上由权利要求1-6 中之一中的组合物组成的聚合物膜。

9. 一种复合材料,顺序包括:

(i) 热塑性合成树脂片,

(ii) 聚合物膜,

(iii) 聚合物泡沫,和

(iv) 外壁部分,

其中所述聚合物膜基本上由权利要求1-6之一中的组合物组成。

10. 权利要求8的复合材料,其中(i)树脂片含有高冲击性聚苯乙烯,(iii)聚合物泡沫含有用包含卤化烃的发泡剂发泡的聚氨基甲酸乙酯。

11. 权利要求9的复合材料,其中树脂片厚度为0.015英寸至0.30英寸,聚合物膜厚度为0.001至0.05英寸,聚合物泡沫厚度为1至3英寸。

12. 权利要求10的复合材料,其中聚合物膜与树脂片一起复合挤压。

13. 权利要求11的复合材料,进一步包括与树脂片的相对于聚合

物膜的面接触的具光泽的盖板。

14. 一种制备可热成型内面衬垫片的方法包括:

(A) 将热塑性合成树脂组合物与聚合物膜组合物一起复合挤压, 制备一含有粘合到聚合物膜上的热塑性合成树脂片的衬垫, 或

(B) 将热塑性合成树脂片层压至聚合物膜上, 所述聚合物膜和聚合物膜组合物含有:

(1) 聚烯烃

(2) 由包含烯属不饱和脂肪族或脂环族烃单体和包含乙烯基团和羧酸基团的单体化合物的单体衍生而来的共聚物; 和

(3) 苯乙烯嵌段共聚物。

15. 权利要求14的方法, 包括熔化各组合物和通过复合挤压进料滑轮或通过多歧管塑模分别进料各组合物。

16. 根据权利要求15的方法, 其中衬垫在凹模波浪插入助推或凸模波浪装置中热成型, 修剪, 嵌套在靠墙的壳体中的周围空间, 并将聚合物泡沫胶注入或倒入衬垫和靠墙的壳体之间的空间。

说 明 书

降低对塑料化学侵蚀的保护性组合物

本发明涉及一种用于保护塑料免受各种化学试剂侵蚀的聚合物膜。更具体地,本发明涉及一种抗化学试剂侵蚀的组合物和它的聚合物膜,包括一种三种聚合物的混合物:聚烯烃;由烯属不饱和脂肪族或脂环族烃单体和含有乙烯基团和羧酸基团的单体化合物衍生而来的共聚物;和苯乙烯嵌段共聚物。

典型的致冷装置的壳体由外面的金属壳体和内面塑料衬垫组成,典型地为ABS(丙烯腈-丁苯),或者HIPS(高冲击性聚苯乙烯)和保温聚合物泡沫中心,典型地为聚氨基甲酸乙酯泡沫。聚合物泡沫的发泡剂被截留在该泡沫的泡孔中。过去,商业上通常采用CFC-11作为发泡剂。根据Montreal协议,必须寻找CFC-11的替代物和其它"硬的"卤代烃。建议的CFC-11的替代物为至少含有一个氢原子的卤代烃,它也已知为"软"CFCS,具有比CFC-11小的臭氧消耗潜力。

目前推荐用在致冷装置壳体保温类型的泡沫的一些发泡剂替代物为1,1-二氯-1-氟代乙烷(HCFC-141b),1,1-二氯-2,2,2-三氟代乙烷(HCFC-123),和1,1,1,2-四氟代乙烷(HFC-134a)。虽然发泡剂被截留在泡沫的泡孔中,许多不同种类的HCFCs从泡孔壁扩散出来,与致冷装置的内面塑料衬垫接触,导致对衬垫的化学侵蚀,这样能导致起泡,灾难性的裂纹,裂开和冲击特性的丧失以及应力变白和/或溶解。如HCFC-141b和HCFC-11表现得更具化学腐蚀性。

已提出一些建议来保护内面塑料衬垫免受聚合物泡沫发泡剂的化学侵蚀。例如,美国专利NO.5,227,245建议使用一保护性的聚合物膜(阻挡层),它主要由热塑性的聚酯树脂组成,该树脂为含氢的活性物质中的芳香二羧酸的均或共聚物加合物。然而,该聚酯树脂共聚物与苯乙烯树脂相容性差;因此这种保护性的聚合物膜缺乏所需的再次研磨能力。在装置壳体的制造期间,通常由聚苯乙烯化合物制成的热塑性合成树脂片或是与一阻挡层一起复合挤压或层压来制成内面衬垫,该衬垫被修剪掉过量的衬垫材料。得到的含有保护性的聚合物膜的修剪下来的碎片原料经常被掺入到未用过的热塑性合成树脂片原料中。为了成功地回收这些修剪物或碎片,该保护性聚合物膜组合物应与热塑性合成树脂片组合物相容。

另外的被建议作为泡沫和热塑性合成树脂片之间的一层的组合物可见于美国专利NO.4,707,401,它建议使用一双层膜,该双层膜包括一包含乙烯和乙酸乙烯酯的共聚物的内膜和一包含乙烯和丙烯酸的共聚物的外膜。然而,外膜的目的是改善聚氨基甲酸乙酯泡沫与外膜之间的粘合力,而内膜为减压层有效地提供了内面合成热塑性树脂片。美国专利NO.5,118,174建议使用一保护性聚合物膜来防止保温泡沫发泡剂扩散到衬垫片以及一粘附膜层来将壳体外壁紧紧粘合到层压的保护性聚合物膜层上。被建议的该保护性聚合物膜组合物为EVOH,偏聚纶,尼化,PET,PDT等。美国专利NO.5,221,136建议保护性的聚合物材料加入到热塑性合成树脂片中,其中该保护性聚合物(阻挡层)原料由含有0至40%的嵌段共聚物橡胶的乙烯和丙烯的聚合物或共聚物制成。为了达到中心原料与保护性聚合物(阻挡层)原料的最大粘合,嵌段共聚物橡胶可选择性地用马来酐,马来酸或其混

合物官能化。

期望发现一组合物，它显示良好的抗聚合物泡沫胶发泡剂对热塑性合成树脂片的化学侵蚀的性能。还期望该化合物可热成型和再回收。

现提供一种保护热塑性塑料免受各种聚合物泡沫发泡剂的化学侵蚀的组合物和其聚合物膜。该组合物和聚合物膜由包括下更聚合物和共聚物的掺合物和混合物制成：

a) 聚烯烃

b) 由包含烯属不饱和脂肪族或脂环族烃单体和包含乙烯基团和羧酸基团的单体化合物的单体衍生而来的共聚物；和

c) 苯乙烯嵌段共聚物

包含至少三种聚合物和共聚物的混合物的组合物最优选由高密度聚乙烯，乙烯异丁烯酸的共聚物和如苯乙烯-丁二烯的合成嵌段共聚物橡胶的混合物制成。

该聚合物膜组合物可被挤压成一聚合物膜片，该膜片被层压至或与热塑性合成树脂片一起复合挤压来制造可热成形的内面衬垫。该可热成形的内面衬垫被热成形，修剪，并嵌套在外壁部分中的周围空间，此后将聚合物泡沫注入到内面衬垫和外壁部分之间的空间。

还提供了一种复合材料，顺序地由下列物质制成：

i) 热塑性合成树脂片，

ii) 聚合物膜

iii) 聚合物泡沫，和

iv) 外壁部分。

进一步提供了一种制造可热成形内面衬垫片的方法，它包括：

(A) 将可热塑性合成树脂组合物与聚合物膜组合物一起复合挤压,产生一包含粘合剂聚合物膜上的热塑性合成树脂片;

(B) 将热塑性合成树脂片层压到聚合物膜上,该聚合物膜和聚合物膜组合物含有:

(1) 聚烯烃;

(2) 由包含烯属的不饱和脂肪族或脂环族烃单体和包含乙烯基团和羧酸基团的单体化合物的单体衍生而来的共聚物;和

(3) 苯乙烯嵌段共聚物。

图1为致冷装置的壳体的示意图;

图2为热成型内面衬垫的示意图;

图3为由内面衬垫,聚合物泡沫和外壁部分制成的复合材料的剖面图。

虽然本发明将针对冰箱壳体来进行描述,可以理解该聚合物膜可被用于需要保护塑料免受化学侵蚀的其它装置上。

图1的冷箱壳体包括外壳,它可定义为外壁部分i,热成型内面衬垫壁2和位于热成型内面衬垫和外壁部分之间的在原处发泡的聚合物泡沫保温部分3。在不受限制的普通设计中,壳体可定义为冷冻室4和冷冻温度之上的冷藏空间5。

内面衬垫壁2热成型为如图2所示的所需形状。内面衬垫壁2为衬垫片6的热成型产物,它的一个实施例示于图3中。在被热成型为所需形状后,为了通过常规就地发泡操作引入聚合物泡沫保温层,将内面衬垫壁2放置到被嵌套的周围空间中的外壁部分i中。通常,外壁部分i和内面衬垫壁通过接合点的物理联接而被连接。

本发明的聚合物膜本质上是用化学方法被插入到在聚合物泡沫

生产中用作发泡剂的卤代烃中。在聚合物泡沫就地生产时，在本发明的实施例中，聚合物膜的表面与泡沫接触并与之结合。然而，本发明的聚合物膜与泡沫的接触并非必不可少。在图3中，聚合物膜注解为数字8，在图3中，还提供了热塑性合成树脂片7，它优选地与聚合物膜8接触和粘合。可选择地，还提供了一有光泽的盖板9，它为冰箱壳体内部提供了令人愉快富有美感的外观。因此，在本发明的一个实施例中，按顺序地从冰箱壳体的最内部至最外部的部分，提供了一复合材料，具有：

- i) 热塑性合成树脂片7，
- ii) 聚合物膜8，
- iii) 聚合物泡沫3，和
- iv) 外壁部分1。

聚合物膜8和热塑性合成树脂片7共同构成由可热成型的内面衬垫片6制成的热成型的内面衬垫2。

在本发明的另一个实施例中，还提供了一复合材料和具有光泽的盖板的可热成型的内面衬垫片6。还提供了位于1, 3, 8, 7和9层任何层之间的可选择层。例如，它还可提供一热应力释放层或粘合层。

在出现可选择的光泽盖板的图3描述的实施例中，光泽盖板9构成可热成型内面衬垫片6重量的0.5%至10%。热塑性合成树脂片7至少构成可热成型内面衬垫片6重量的50%。聚合物膜8构成可热成型内面衬垫片6重量的4%至50%。

上述层可为所需任意厚度。在本发明的一个实施例中，聚合物膜8的厚度为0.001至0.050英寸；热塑性合成树脂片7厚度为0.015至0.30英寸；可选择的光泽盖板9的厚度可为0.001至0.010英寸。聚合

物泡沫3的厚度通常为1至3英寸。

回到各层组合物,将首先描述聚合物膜8。聚合物膜的组合物含有至少三种聚合物和共聚物的混合物:

a) 聚烯烃,

b) 由包含烯属的不饱和脂肪族或脂环族烃单体的单体和包含乙烯基团和羧酸基团的单体化合物的单体衍生而来的共聚物和苯乙烯嵌段共聚物。

聚合物膜组合物的聚烯烃包括乙烯,丙烯和丁烯的均聚物或共聚物。实施例包括聚丙烯,低密度聚乙烯(LDPE),线性低密度聚乙烯(LLDPE),高密度聚乙烯(HDPE)(熔体指数为1至10,密度为0.935至0.970),高分子量高密度聚乙烯(熔体指数为0.05至1.0,密度为0.935至0.970)和乙烯乙烯基醇。本文采用的"高密度聚乙烯"指包括所有熔体指数为0.05至10以及密度为0.935至0.970的高密度聚乙烯。

HDPE原料可通过使用所谓齐格勒-纳塔配位催化剂聚合乙烯以得到线性无支链窄分子量分布的HDPEs,或运用Phillips方法产生宽分子量分布。HDPE原料可通过在高压高温下使用自由基催化剂聚合乙烯产生支链聚乙烯(密度=0.910至0.934gms/cc)。LLDPE原料可在齐格勒-纳塔条件下从乙烯和少量 α , β -烯属的不饱和 C_3 至 C_{12} 烯烃来制备,从而提供本质上为线性低密度聚乙烯,但带有从 α -链烯组分而来的烷基侧链(密度=0.88至0.935gms/cc)。在这些聚乙烯基中优选为上述所有高密度聚乙烯。

HDPEs的实施例包括那些可购买到的Quantum[®]牌LM-6187和LT-6194-69(熔体指数2),购自Cincinnati,Ohio的Quantum的PDPEs;从

Solvay可购得Solvay[®] A 60-70-162(熔体指数0.7), F621S(熔体指数1), J60-500-C147(熔体指数6), T60-500-119(熔体指数6), T50-200-01(熔体指数1.7), A60-70-119(熔体指数0.7), 660-24-144(熔体指数0.25)HDPE; Mboil[®] HMA 034(熔体指数5), 和NCX-013(熔体指数0.7); Chevron[®] 9659(熔体指数1)的HDPE; 和Phillips[®] EHM 6006(熔体指数0.7)。

a) 中的聚烯烃可选择性地通过用不饱和羧酸或其官能衍生物或包含单体的其它乙烯官能基团将聚烯烃官能化而被修饰。例如, 聚乙烯或任何其它聚烯烃可通过将化合物接枝到烯烃聚合物主链上而被官能化, 这些化合物如丙烯酸, 异丁烯酸, 马来酸, 富马酸, 衣康酸和抗坏血酸的酸, 酐和其酰胺, 含环氧基的化合物, 含羟乙基的酯以及金属丙烯酸盐。如此被官能化的聚烯烃可改善泡沫保温层与聚合物膜之间以及聚合物膜与热塑性合成树脂片之间的粘合力。

用于聚合物膜组合物的共聚物b)由至少两种单体衍生而来, 其中之一为不饱和脂肪族或脂环族烃, 另一种包含乙烯基团和羧酸基团。烯属的不饱和脂肪族或脂环族烃单体优选地在脂环族烃的情况下只具有一个双键, 在脂环族烃的情况下只具有两个双键。烃单体的例子包括用于制备上述聚烯烃的单体, 例如乙烯, 丙烯, 丁烯和它们的共聚物。优选的烃单体为乙烯。

包含乙烯基团和羧酸基团的任何化合物适于作为用于制备共聚物b)的其它单体化合物, 这些化合物包括, 但不限于此, 结构式如下的化合物:

其中 R_1 , R_2 和 R_3 各自独立地为氢 C_1 - C_4 烷基, 取代或未取代的芳基, 取代或未取代的芳烷基; 其中 n 为0至8的整数。优选地, R_1 为氢或甲基, n 为0。因此单体选地包括异丁烯酸或丙烯酸; 更优选地包括异丁烯酸。

含有乙烯和羧酸基团的单体化合物单元的量能为有效地改善在没有共聚物情况下产生的聚合物膜抗发泡性, 例如只有聚烯烃和苯乙烯嵌段共聚物或只有聚烯烃, 苯乙烯嵌段共聚物和聚苯乙烯化合物。适宜量的变化范围为4%至20%重量。我们已发现占共聚物重量9%至12%的量在改善聚合物膜对抵抗热塑塑料发泡非常有效。然而, 任何量的单体化合物可被使用并且根据降低成本和使抗发泡性达到最大值来进行优选。

可购得的共聚物的例子为从E. I. duPont de Nemours in Wilmington, Delaware购得的Nucrel[®] 1202 HC, 31001, 0407, 0902和0903。

共聚物b) 通过将各个单体彼此共聚产生任意(混杂)或嵌段共聚物来制备。烃单体和包含乙烯基团和羧酸基团的单体化合物一旦被聚合, 则形成共聚物的主链。因此, 烃单体通过它的烯不饱和键点与单体化合物的乙烯基团的烯不饱和键共聚。

聚合物膜组合物的第三个化合物为苯乙烯嵌段共聚物。适宜的苯乙烯嵌段共聚物一般为合成嵌段共聚物橡胶。说明实施例包括丁苯二嵌段, 苯乙烯-乙烯-丙烯二嵌段共聚物苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯三嵌段和星形嵌段共聚物。这些合成嵌段共聚物橡胶的每一种可任意地用下列化合物官能化, 这些化合物为马来酸酐, 马来酸, 丙烯酸, 异丁烯酸, 富马酸, 衣康酸及其酰胺, 含环氧基的化合物如丙烯酸

缩水甘油酯,丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯,包含羟乙基的酯,如异丁烯酸2-羟基-乙酯和聚乙二醇丙烯酸单酯和丙烯酸金属盐,如丙烯酸钠,异丁烯酸钠,丙烯酸锌和它们的混合物或上述任何化合物的混合物。将橡胶共聚物官能化有助于改善聚合物膜与泡沫粘合力。

优选的苯乙烯嵌段共聚物为从Firestone Tire and Rubber Company购得的Stereon[®] 840A;从Fina of Houston, Texas购得的Finaclear[®] 520;从BASF公司购得的为丁苯嵌段共聚物的Styrolux[®] 684D,星形嵌段丁苯嵌段共聚物,Styrolux 2686和2689;以及从Shell Oil Company购得的Kraton[®] 1101D和G1901X。

在本发明的实施例中,聚合物膜组合物含有35%至90%重量的聚烯烃;大于2.5%至小于30%重量的共聚物b);以及5%至25%重量的苯乙烯嵌段共聚物C。

优选地,这个实施例含有40%至85%重量的聚烯烃a);5%至20%重量的共聚物b);以及10%至20%重量的苯乙烯嵌段共聚物C。尽管重量大于30%的共聚物b)可在聚合物膜中使用。我们发现只有通过聚合物膜组合物中采用大于2.5%至小于30%重量的共聚物才能获得协同抗发泡结果。在增加的抵抗热塑性合成树脂片发泡中观察到的协同作用将在下面的实施例中进一步更详细解释。

聚合物膜可选择性地包含除上述三种聚合物和共聚物之外的其它聚合物或共聚物。例如,不同类型的聚乙烯或高冲击性苯乙烯聚合物或其共聚物的第四种聚合物可被采用。高冲击性聚苯乙烯的适宜例子为BASF公司销售的ES 5350。

聚苯乙烯优选为重均分子量大于约150,000克/摩尔的高分子量

的聚合物。

可通过在例如压出机,双螺杆压出机,FCM,或班伯里密炼机中,根据聚合物膜中各组分的所需重量百分数含量将各个聚合物组分混合来制备聚合物膜。融化各聚合物和共聚物,将其挤压通过一模具,接着冷却,为了后续成片或膜处理中的加工将其切割成片。

加入到聚合物膜组合物中的选择性添加的高冲击性聚苯乙烯聚合物可为橡胶改性的聚苯乙烯,众所周知的被高弹体如聚丁二烯或丁苯聚合物改性的聚苯乙烯。该原料被描述在如现代塑料大全, McGraw-Hill, P. 72 (1983-1984)。用于热塑合成树脂片的橡胶改性的聚苯乙烯或作为聚合物膜中的选择性添加的组分可通过一些不同方法制备。橡胶改性的聚苯乙烯一般已知是那些公知作为高冲击性聚苯乙烯的物质,该物质通过在橡胶聚合物存在的情况下聚合苯乙烯单体形成具有一定形态的高冲击性聚苯乙烯来制备,其中橡胶颗粒被分散在聚苯乙烯基质中,每一橡胶颗粒包含附聚在颗粒中并被橡胶相间隙包围的聚苯乙烯包藏物。橡胶颗粒大小典型地为1至5微米。另一种方法,苯乙烯单体可在合成嵌段共聚物橡胶如丁苯橡胶存在的情况下被聚合形成心壳(core-shell)形态,其中聚苯乙烯的中心被分散在聚苯乙烯基质中的橡胶壳密封。制备橡胶改性的聚苯乙烯的另一种方法是将聚苯乙烯聚合物和丁苯的嵌段共聚物一起融化掺合形成大小为约0.05至0.15微米,分散作为聚苯乙烯基质中的区域结构的小颗粒。

本发明还提供了抗环境致裂HIPS,它通过在本领域普通技术人员熟知的一定反应条件,在丁二烯聚合物存在情况下聚合苯乙烯单体产生大小为3至30微米的橡胶颗粒而制备。

如果使用高冲击性聚苯乙烯，它的量通常为聚合物膜组合物重量的10%至40%。

热塑性合成树脂片7可由上述高冲击性聚苯乙烯或丙类腈-丁苯 (ABS) 共聚物制得。如上所述，高冲击性聚苯乙烯可选择性地通过在存在橡胶聚合物情况下聚合苯乙烯单体而制备。ABS 共聚物也可选择性地存在橡胶聚合物情况下制备。HIPS或ABS 中颗粒形式的橡胶的量可为5%-35%优选为5%-20%，通常为5%-15% (重量)。HIPS 中的橡胶颗粒通常具有至少2微米的重均直径，优选为至少5微米，通常至10微米。当苯乙烯嵌段共聚物颗粒为1微米或更小，如本文引用的如美国专利NO 4,513,120所述时，则制造高光泽聚苯乙烯 (中度冲击性)。

可选择的具光泽盖层9可放置在热塑性树脂片的外表面，由中度冲击性高光泽聚苯乙烯组成。

可热成型的内面衬垫片6 可通过挤压技术或层压技术来制得。通过与热塑性合成树脂片一起层压或复合挤压的应用膜技术对于制造复合材料物质的领域的技术人员已为熟知。这些膜应用技术被公开在如美国专利NO.3,960,631;4,005,919,4,707,401和4,196,950中。所有文献在本文引作参考在复合挤压技术中，热塑性合成树脂组合物与聚合物膜组合物一起复合挤压通过一片状膜具至冷却滚柱上，形成具有一层热粘合到聚合物膜上的热塑性合成树脂片的可热成型的内面衬垫片。本领域的普通技术人员容易理解用于这类内面衬垫片的制造中的许多复合挤压技术。例如，一种这类技术包括通过SOW进料装置或Welex分别进料聚合物膜组合物和热塑性树脂片组合物。换句话说，每种原料可被分别地进料至多歧管模具。在层压

技术中,热塑性合成树脂片原料可被挤压,运输到压力滚柱上,在此聚合物膜的卷可被解开,并通过滚柱层压至热塑性合成树脂片上。滚柱的压力和保持树脂片处于软化状态的挤压热度规定了粘合的方式。另一方面,不用层压,聚合膜的表面和热塑性合成树脂片可被静电学处理来提高聚合物膜与树脂片的粘合力。

接着将可热成型的内面衬垫片6 热成型至适于所需外壁部分的热成型内面衬垫片结构。热成型技术对于本领域人员来说已为熟知,一般包括拉伸过程。热成型技术的例子为凸模波浪热成型技术(male billow thermoforming technique)和凹模波浪插入助推技术(female billow plug assistant technique)。接着将热成型的内面衬垫片修剪并以嵌套,隔开的关系将其集中至外壁部分,以便使内面衬垫和外壁部分之间留有一让保温原料在原处发泡的间隙。将聚合物泡沫注入或倒入间隙内,形成致冷装置的保温阻挡层。因此,本发明提供一种顺序具有下列层的复合材料:

- i) 热塑性合成树脂片,
- ii) 聚合物膜,
- iii) 聚合物泡沫,和
- iv) 外壁部分。

适宜的聚合物泡沫为那些在原处发泡或层压至外面壳体壁和内面衬垫或与之相连的泡沫。例如,可提供一种热塑性聚合物膜,如聚乙烯,聚丙烯或聚苯乙烯泡沫。然而,优选地聚合物泡沫包括热固聚合物,如聚异氰酸酯为基础的泡沫,更优选为聚氨基甲酸乙酯和/或聚异氰尿酸酯泡沫胶。优选这些泡沫是因为它们具有良好,紧密的泡孔,尺寸稳定,并可在原处发泡。聚异氰酸酯泡沫可通过在反应条

件下,将有机聚异氰酸酯与多元醇组合物、包括如含有至少两个异氰酸酯活泼氢的多羟基化合物的组分的多元醇组合物、发泡剂、催化剂和选择性的表面活性剂混合而制备。

对于多元醇组合物的组分,提供了具有至少两个异氰酸酯活泼氢的多羟基化合物。优选地,多元醇的例子为官能度为2至8,更优选地为3至8,平均羟基数目为150至850,更优选地为350至800的多羟基化合物。也可使用,具有此范围之外的羟基数目的多元醇,但优选地是所采用的多元醇全部量的平均羟基数目在150至850的范围中。

多元醇的例子包括聚硫醚多元醇,聚酰胺酯和含羟基的聚乙缩醛,含羟基的脂族聚碳酸酯,胺终止的聚氧化烯聚醚,优选地为聚酯多元醇,聚氧化烯聚醚多元醇和接枝分散多元醇。此外,可采用上述多元醇的至少两种的混合物,只要该混合物具有上述范围的平均羟基数目。

说明书和权利要求书中所用的"聚酯多元醇"包括聚酯多元醇制备之后剩余的任何少量的未反应的多元醇和/或聚酯多元醇制备之后被加入的未酯化的多元醇(如甘醇)。聚酯多元醇可包括占约40%重量的单体甘醇。

聚酯多元醇优越地具有约1.8至8的平均官能度,优选地为约1.8至5,更优选地为约2至3。它们的羟基数值一般在约15至750的范围内,优选地为30至550,更优选地为约150至500,离它们的游离甘醇含量一般为约0%至40%,优选地为2%至30%,更优选地为全部聚酯多元醇组分重量的2%至15%。

例如,可从包括芳族和脂族酸的带有2至12个碳的有机二羧酸和多价醇,优选为二醇,带有2至12个碳,优选为2至6个碳来制备适宜的

聚酯多元醇。

适宜的聚酯多元醇为从PET碎屑和从Chardonol牌号为Chardol^R 170, 336A, 560, 570, 571, 572 以及从 Freeman Chemical 牌号为Freol^R 30-2150所能得到的那些衍生而来。适宜的DMT 衍生的聚酯多元醇Jerate^Rhh 202, 203, 204, 254, 2541和254A多元醇, 它们可从Cape 工业获得。邻苯二甲酸酐衍生的聚酯多元醇可从BASF 公司牌号为Pluracol多元醇 9118, 以及从Stepan公司牌号为Stepanol^R PS-2002, S-2402, PS-2502A, PS-2502, PSPP-2522, PS-2852, PS-2852F, PS-2552和PS-3152购得。

可通过已知方法获得的聚氧化烯聚酯多元醇也可优选用作聚羟基化合物。例如, 通过用碱金属氢氧化物如氢氧化钠或氢氧化钾或碱金属醇化物如甲醇钠, 乙醇钠或乙醇钾或异丙醇钾作为催化剂和加入至少一种包含2至8, 优选为3至8 个活泼氢的引发剂分子来进行的阴离子催化聚合, 或通过用如五氯化锑, 醚含三氯化硼等的路易斯酸或漂白土作为催化剂, 从烯化基中有2至4 个碳的一个或多个烯化氧通过阳离子催化聚合可制备聚酯多元醇。任何适宜的烯化氧均可被采用, 如1,3-环氧丙烷, 1,2-和2,3-环氧丁烷, 氧杂环己烷, 氧化苯乙烯, 优选地为环氧乙烷和1,2-环氧丙烷和这些氧化物的混合物。可从如四氢呋喃和烯化氧-四氢呋喃混合物的其它起始原料, 例如表氯醇的表氯醇类; 以及例如氧化苯乙烯的芳烯化氧来制备聚亚烷基聚酯多元醇。聚亚烷基聚酯多元醇可有伯或仲羟基。包括在聚酯多元醇中的是聚氧乙烯甘醇, 聚氧丙烯甘醇, 聚氧丁烯甘醇, 聚四氧乙烯甘醇, 嵌段共聚物, 如聚氧丙烯和聚氧乙烯的化合物, 聚-1,2-氧丁烯和聚氧乙烯甘醇, 聚-1,4-四-亚甲基和聚氧乙烯甘醇, 和从混合或

顺序加入两种或更多烯化氧而制备的共聚物甘醇。聚亚烷基聚酯多元醇可通过任何已知方法来制备,例如,由Wurtz 1859年和化学技术大全, Vol 7, pp, 257-262, Interscience Publishers, Inc. 出版 (1951) 或美国专利 No. 1,922,459 公开的方法。优选的聚酯包括多元醇的烯化氧加成物, 该多元醇例如亚丙基二醇, 1,2-丁二醇, 1,5-戊二醇, 1,6-己烷二醇, 1,7-庚二醇, 氢醌, 间苯二酚甘油, 甘油, 1,1,1-三羟甲基丙烷, 1,1,1-三羟甲基乙烷, 季戊四醇, 1,2,6-己三醇, α -甲基葡萄糖苷, 蔗糖和山梨醇。还包括在"多元醇"中的是由从如 2,2-二(4-羟基苯基)丙烷公知为双酚A的酚衍生而来的化合物。

适宜的有机胺起始原料包括脂族和环脂族胺和其混合物, 它具有至少一个伯氨基, 优选为两个或多个伯氨基, 更优选地为二胺。没有限制的脂族胺的具体例子包括具1至12, 优选为1至6碳原子的一元胺, 如甲胺, 乙胺, 丁胺, 己胺, 辛胺, 癸烷, 十二烷胺; 脂族二胺如1,2-二氨基己烷, 丙烯二胺, 1,4-二胺基丁烷, 1,6-二胺基己烷, 2,2-二甲基-3,3-丙二胺, 2-甲基-1,5-戊二胺, 2,5-二甲基-2,5-己二胺, 和4-氨基甲基辛烷-1,8-二胺和以氨基酸为基础的聚胺, 如赖氨酸甲酯, 赖氨酸氨基乙酯和胱氨酸二甲酯; 环烷基中的碳原子数为5至12, 优选为5至8的环脂族一元胺, 如环己胺和环辛胺, 优选地为具6至13个碳原子的环脂族二胺, 如亚环己基二胺, 4,4'-; 4,2'-和2,2'-二氨基环己甲烷和其混合物; 具有6至18个碳原子的芳族一元胺, 如苯胺, 苄胺, 甲苯胺和萘胺, 优选地为带有6至15个碳原子的芳族二胺, 如苯二胺, 萘二胺, 苄二胺, 联苯二胺, 蒽二胺, 优选地为2,4-和2,6-甲苯二胺和4,4'-, 2,4'-和2,2'-二氨基二苯基甲烷和芳族多胺, 如2,4,6-三氨基甲苯, 多苯-多亚甲基-多胺的混合物以及二氨基二苯基甲烷

和多苯-多亚甲基-多胺的混合物。优选的为1,2-乙二胺,丙邻二胺,癸二胺,4,4'-二氨基苯基甲烷,4,4'-二氨基环己甲烷和甲苯二胺。

适宜的引发剂分子还包括链烷醇胺,如乙醇胺,二乙醇胺,N-甲基-和N-乙基乙醇胺,N-甲基-和N-乙基二乙醇胺和三乙醇胺和氨。

同样适宜作为多羟基化合物的是聚合物改性多元醇,特别是所谓的接枝多元醇。接枝多元醇对于本领域人员来讲已为熟知,可在聚醚或聚醚多羟基化合物,特别是含有少量自身存在的或导入的不饱和键的多元醇存在的情况下,通过一个或多个乙烯单体优选为丙烯腈和苯乙烯本位聚合来制备。这些接枝多元醇的制备方法可见于美国专利No. 3,652,639第1-5栏和实施例;美国专利NO 3,823,201第1-6栏和实施例;特别在美国专利NO. 4,690,956第2-8栏和实施例;和美国专利NO 4,524,157中,所有这些专利文献均被本文引作参考。

不接枝聚合物改性多元醇也为优选,例如,通过在多元醇存在情况下将聚异氰酸酯与链烷醇胺反应而制备的那些,如公开在美国专利4,293,470;4,296,213;和4,374,209中;含有侧脲基的聚异氰酸酯的分散体已由美国专利4,386,167公开;还含有缩二脲键的聚异氰尿酸酯的分散体已由美国专利4,359,541公开。可通过聚合物的本位大小缩减,直至颗粒大小小于20mm,优选小于10mm来制备其它聚合物改性多元醇。

可采用的发泡剂可被分为化学活性发泡剂,它与异氰酸酯或其它配方组分反应释放发泡气体,和物理活性发泡剂,它不需与发泡组分发生化学反应以提供发泡气体,它在放热发泡温度或低于它时已为气态。包含在物理活性发泡剂含义中的是那些热不稳定,在高温时分解的气体。

化学活性发泡剂优选为与异氰酸酯反应释放气体,如 CO_2 的那些物质,适宜的化学活性发泡剂包括,但不限于水,分子量为46至300的一元和多元羧酸,以及这些酸的盐和叔醇。

水优选地用作复合发泡剂。水与有机异氰酸酯反应,释放实际为发泡剂的 CO_2 气体。然而,因为水消耗异氰酸酯基团,必须使用过量的等摩尔的异氰酸酯来补偿被消耗的异氰酸酯。

物理活性发泡剂为在放热发泡温度或低此温时沸腾的那些,优选为 500°C 或低于此温。最优选的物理活性发泡剂具有等于或小于0.05的臭氧消耗势(Ozone depletion potential)。物理活性反应剂的例子为具2至7个碳原子的挥发性的未卤化的烃,如烷烃,烯烃,具6个碳原子的环烷烃,二烷基醚,环亚烷基醚和酮;氢氯氟碳(HCFCs);氢氟碳(HFCs);全氟化的烃(HFCs);氟化的醚(HFCs);和降解产物。

挥发的未卤化的烃的例子包括线性或支链烷烃,如丁烷,异丁烷,2,3-二甲基丁烷,n-和异戊烷和工业级戊烷混合物,n-和异己烷,n-和异庚烷,n-和异辛烷,n-和异壬烷,n-和异癸烷,n-和异十一烷,和n-和异十二烷。进一步,具体的烯烃的例子为1-戊烯,2-甲基丁烯,3-甲基丁烯和1-己烯;环烷烃为环丁烷,优选地为环戊烷,环己烷或其混合物;线性或环醚的具体例为二甲基醚,二乙基醚,甲基乙基醚,乙烯甲基醚,乙烯乙基醚,二乙烯醚,四氢呋喃和呋喃;酮的具体例为丙酮,甲基乙基酮和环戊酮。优选的烷烃为环戊烷,n-和异戊烷,n-己烷和其混合物。

本发明可使用任何氢氯氟碳。优选的氢氯氟碳发泡剂包括1-氯-1,2-二氯乙烷1-氯-2,2-二氯乙烷(142a);1-氯-1,1-二氯乙烷(

142b); 1,1-二氯-1-氟乙烷(141b); 1-氯-1,1,2-三氟乙烷; 1-氯-1,2,2-三氟乙烷; 1,1-二氯-1,2-二氟乙烷; 1-氯-1,1,2,2-四氟乙烷(124a); 1-氯-1,2,2,2-四氟乙烷(124); 1,1-二氯-1,2,2-三氟乙烷; 1,1-二氯-2,2,2-三氟乙烷(123); 和1,2-二氯-1,1,2-三氟乙烷(123a); 单氯二氟甲烷(HCFC22); 1-氯-2,2,2-三氟乙烷(HCFC-133a); 偕-氯氟乙烯(R-1131a); 氯七氟丙烷(HCFC-217); 氯二氟乙烯(R-1122); 和反氯氟乙烯(HCFC-1131)。最优选的氢氯氟碳发泡剂是1,1-二氯-1-氟乙烷(HCFC-141b)。

适宜的氢氟碳,全氟化的烃和氟化的醚包括二氟甲烷(HFC-32); 1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a); 1,1,2,2-四氟乙烷(HFC-134); 1,1-二氟乙烷(HFC-152a); 1,2-二氟乙烷(HFC-142), 三氟甲烷; 七氟丙烷; 1,1,1-三氟乙烷; 1,1,2-三氟乙烷, 1,1,1,2,2-五氟丙烷; 1,1,1,3-四氟丙烷; 1,1,2,3,3-五氟丙烷; 1,1,1,3,3-五氟-n-丁烷; 六氟环丙烷(C-216); 八氟环丁烷(C-318); 全氟四氢呋喃; 全氟烷基四氢呋喃; 全氟呋喃全氟-丙烷, -丁烷, -环丁烷, -戊烷, -环戊烷和-己烷, -环己烷-庚烷和辛烷; 全氟二乙基醚; 全氟二丙基醚; 和全氟乙基丙基醚。

通过热分解释放气体的分解型物理活性发泡剂包括胡桃粉, 胺/二氧化碳复合物和烷基链烷酸酯化合物, 特别是甲酸甲酯和乙酯。

发泡剂总量和相对量依赖于所需泡沫密度, 烃的类型以及采用的加添的发泡剂的量和类型。对于刚性聚氨酯甲酸乙酯保温用途的典型的聚氨酯甲酸乙酯泡沫密度变化范围为自由增长密度为0.5至10pcf, 优选地为1.2至3.5pcf。所有发泡剂的重量一般占100pbw的具有至少两个异氰酸酯活泼氢的多元醇的0.05至45pbw。

大大加速包含羟基和带有改性或未改性聚异氰酸酯的化合物反

应的催化剂可被使用。适宜化合物例子为硫化催化剂，它同样起到缩短粘着时间，提高粘着力和防止泡沫收缩的作用。适宜硫化催化剂为有机金属催化剂，优选有机锡催化剂，虽然可以使用如铅，钛，铜，汞，钴，镍，铁，钒，铈和锰金属。适宜有机金属催化剂，这里用锡作为金属来说明，用下式表示： $R_nSn[X-R^1-Y]_2$ ，其中R为 C_1-C_8 烷基或芳基， R^1 为任意取代或带有 C_1-C_4 烷基侧链的 C_0-C_{18} 亚甲基，Y为氢或羟基，优选为氢，X为亚甲基， $-S-$ ， $-SR^2COO-$ ， $-SOOC-$ ， $-O_3S-$ 或 $-OOC-$ ，其中 R^2 为 C_1-C_4 烷基，n为0或2，前提是只有当X为亚甲基时， R^1 为 C_0 。具体例子为乙酸锡(II)，辛酸锡(II)，乙基己酸锡(II)和月桂酸锡(II)；和含有1-32个碳原子的有机羧酸的二烷基(1-8c)锡盐(IV)，优选为1-20个碳原子，如二乙酸二乙基锡，二乙酸二丁基锡，二乙酸二丁基锡，二月桂酸二丁基锡，马来酸二丁基锡，二乙酸二己基锡和二乙酸二辛基锡。其它适宜的有机锡催化剂为有机锡烷氧化物和无机化合物的单或多烷基(1-8c)锡(IV)盐，如三氯化丁基锡，二甲基-和二乙基-和二丁基-和二辛基-，二苯基-氧化锡，二丁氧二丁基锡；二(2-乙基己基)氧化锡，二氯化二丁基锡和二氧化二辛基锡。然而，优选为带有锡-硫键的锡催化剂，它可抑制水解，如二烷基(1-20c)硫醇锡，包括二甲基，二丁基和二辛基二硫醇锡。

叔胺也加速氨基甲酸乙酯键的形成。包括三乙胺，3-甲氧丙基二甲胺，三亚乙基二胺，三丁胺，二甲苄胺，N-甲基-，N-乙基-和N-环己基吗啉，N,N,N',N'-四甲基亚乙基二胺，N,N,N',N'-四甲基丁二胺或己二胺，N,N,N'-三甲基异丙基丙邻二胺，五甲基二亚乙基三胺，四甲基二氨基乙醚，双(二甲基氨基丙基)脲，二甲基哌嗪，1-甲基-4-二甲基氨基乙基哌嗪，1,2-二甲咪唑啉，1-氮杂双环[3.3.0]辛烷，优选

为1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷和链烷醇胺化合物,和三乙醇胺,三异丙醇胺,N-甲基和N-乙基-二乙醇胺和二甲基乙醇胺。

根据本发明的方法制备聚异氰尿酸酯(PIR)和PUR-PIR泡沫可采用聚异氰尿酸酯催化剂。适宜的聚异氰尿酸酯催化剂是有机羧酸的碱金属盐,如钠盐,优选为它们的钾盐和铵盐,有机羧酸为了方便可其有1至8个碳原子,优选为1或2个碳原子,例如为甲酸,乙酸,丙酸或辛酸和三(二烷基氨基乙基)-,三(二甲基氨基丙基)-,三(二甲基氨基丁基)-和相应的三(二乙基氨基烷基)-S-六氢三嗪的盐。然而,(三甲基-2-羟基丙基)甲酸铵,(三甲基-2-羟基-丙基)辛酸铵,乙酸钾,甲酸钾和三(二甲基氨基丙基)-5-六氢三嗪为普遍使用的聚异氰尿酸酯催化剂。通常在100份重量的多元醇总量基础上以1至10份重量,优选1.5至8份重量来使用适宜的聚异氰尿酸酯催化剂。

适宜表面活性剂为那些支持起始原料的均化作用,还可调节塑料的室结构的化合物。具体例子为硫酸盐,如碱金属盐,或脂肪酸二胺的按盐,如油酸或硬脂酸,十二烷基苯-或二萘甲烷二磺酸和蓖麻油酸的胺盐;发泡稳定剂,如硅氧烷氧化烯共聚物,其它有机聚硅氧烷,乙氧基化的烷基-酚,乙氧基化的脂肪族醇,石蜡油,蓖麻油醚,蓖麻油酸酯,土耳其红油,花生蛋白油和泡孔调节剂,如石蜡,脂肪族醇,二甲基聚硅氧烷。通常在100份重量的多元醇组分基础上以0.01至5份重量来使用表面活性剂。

适宜耐焰剂例子为磷酸三甲苯酯,三(2-氯乙基)磷酸酯,三(2-氯丙基)磷酸酯和三(2,3-二溴丙基)磷酸酯。

除了上述卤素取代的磷酸酯,为了耐焰聚异氰尿酸酯的加聚产物,还可使用无机或有机耐火剂,如红亚磷酸,氧化铝水合物,三氧化锑,

五氧化二砷,焦磷酸铵 (Exolit^R) 和硫酸钙, 可膨胀石墨或氰尿酸衍生物,如蜜胺,或两种或多种耐火剂,如焦磷酸铵和蜜胺的混合物,如需要,加上玉米浆,或焦磷酸铵,蜜胺,可膨胀石墨和/或,如需要,加上芳族聚酯。一般地,每100份重量的多元醇可使用2至50份重量,优选为5至25份重量的所述耐焰剂。

选择性的阻燃剂化合物为四(2-氯乙基)乙烯磷酸, 五溴二苯氧化物,三(1,3-二氯丙基)磷酸酯,三(β 氯乙基)磷酸酯,三氧化钼,钼酸铵,磷酸铵,氧化五溴二苯,磷酸三甲苯酯,2,3-二溴丙醇,六溴环十二烷,二溴乙基二溴环己烷,三(2,3-二溴丙基)磷酸酯,三(β -氯丙基)磷酸酸和蜜胺。

有机聚异氰酸酯包括所有本质上已知的脂族,环脂族,芳脂族并优选为芳族多价异氰酸盐。具体例子包括:亚烷基中带有4至12个碳的二异氰酸酸亚烃酯,如二异氰酸1,12-十二酯,二异氰酸2-乙基-1,4-四亚甲酯二异氰酸,2-甲基-1,5-五亚甲酯,二异氰酸1,4-四亚甲酯和优选为二异氰酸1,6-六亚甲酯;环脂族二异氰酸酯如二异氰酸1,3-和1,4-环己酯和这些异构体的任何混合物,1-异氰酸,(异佛尔酮二异氰酸1-异氰酰-3,3,5-三甲基-5-异氰酰甲基环己烷酯,二异氰酸2,4-和2,6-六氢甲酯和相应的异构体混合物,异氰酸4,4'-,2,2'-和2,4'-二环己基甲烷二酯和相应的异构体混合物,优选地为芳族二异氰酸盐和多异氰酸盐,如二异氰酸2,4-和2,6- 甲苯盐和相应的异构体混合物4,4'-,2,4'-和,2,2'- 二苯基甲烷二异氰酸盐和相应的异构体混合物,4,4'-和,2,4'- 二苯基甲烷二异氰酸盐和多亚苯基多亚甲基多异氰酸盐(聚合MDI)混合物,以及聚合MDI 与甲苯二异氰酸盐的混合物。该有机二和聚异氰酸盐可被分别或以混合物形式使用。

通常地,所谓改性多价异氰酸酯即,通过所用的有机二异氰酸酯和/或多异氰酸酯的局部化学反应获得的产物。例子包括含有酯基,脲基,缩二脲基,脲基甲酸酯基,碳化二亚胺基,异氰尿酸酯基和或尿烷基的二异氰酸酯和/或多异氰酸酯。具体例子包括有机,优选芳族包含尿烷基,并且NCO含量为总重量的33.6%至15%,优选为31%至21%重量的,多异氰酸酯,例如带有低分子量的二醇,三醇,二亚烷基甘醇,三亚烷基甘醇或分子量高达1500的聚亚氧烷基乙二醇的多异氰酸酯;改性的4,4'-二苯基甲烷二异氰酸盐或2,4-和2,6-甲苯二异氰酸盐,其中实施例中的可分别或以混合物形式使用的二和聚亚氧烷基乙二醇包括二甘醇,二丙醇聚氧乙烯甘醇,聚氧丙烯甘醇和聚氧乙烯甘醇聚氧丙烯甘醇,聚氧丙烯聚氧乙烯甘醇或三醇。含NCO基,NCO的含量为总量的25%至9%,优选为21%至14%重量并且从聚酯多元醇和/或优选聚醚多元醇制备而来的预聚物描述如下:4,4'-二苯基甲烷二异氰酸盐,2,4'-和4,4'-二苯基甲烷二异氰酸盐,2,4-和/或2,6-甲苯二异氰酸盐或聚合MDI的混合物也为适宜的。进一步,包含碳化二亚胺基,NCO含量为总量的33.6%至15%重量,优选为31%至21%重量的液体多异氰酸酯也被证实合适可用,例如,4,4'-和2,4'-和/或2,2'-二苯基甲烷二异氰酸盐和/或2,4'-和/或2,6-甲苯二异氰酸盐。改性的聚异氰酸盐可任意混合在一起或与未改性有机多异氰酸盐如2,4'-和4,4'-二苯基甲烷二异氰酸盐,聚合MDI,2,4'-和/或2,6-甲苯二异氰酸盐混合。

制备的泡沫在密封泡孔结构中含有残留量的发泡剂。通过在装配有喷管的高压混合头中发泡,就地生成以多异氰酸盐为基础的泡沫,喷管是为了将泡沫和发泡组份引入到由外壁部分和内面衬热的

嵌套所形成的空腔中。

实施例1

在此实施例中,将证明乙烯-异丁烯酸共聚合物对于发泡时间的协同效应。测试了聚合物膜片抗高冲击性聚苯乙烯片上的化学侵蚀的有效性。通过在200°C时,在单螺杆挤出机中混合各组分制备了描述于下表1中的保护性聚合物膜组合物。在水冰中冷却从圆形冲模中出来的线状物。接着将其吹成丸片。将一些丸片放在两聚酯膜之间,并在液压机中的加热到177°C (350F) 的压板之间被压成0.002 英寸厚的膜。将聚酯膜从试验膜上移开。用同样方法从ES 7100HIPS 丸片制备约0.03英寸厚的片。将试验膜和ES 7100片一起放置在聚酯膜之间,再用液压机压制0.03英寸厚的层压制件。用软木钻孔机从层压制件上切出直径为16mm的圆形试验样品。

一具螺旋盖的玻璃瓶(高70mm,直径20mm) 部分地装有约6cm³的 HCFC 141b 。将圆形试验样品放在瓶的顶部,让试验膜面暴露在 HCFC 141b中。将一带有直径为12mm 的孔的化学耐性的塑料瓶盖拧在瓶上来密封HCFC 141b。监控HCFC 141b扩散通过试验膜的效果,以分析 HIPS ES 7100层上的化学侵蚀。记录HIPS ES 7100 层产生发泡的时间,结果示于下表1中。此范围中观察到的较低的时间表明没有明显发泡的时间,在此范围中观察到的较高时间是发泡明显时的时间。在试验时间,瓶温保持在350°C。

下面是对所采用的所有组分的描述,列于表1:

Quantum[®] LM 6187为从Quantum购得的高密度聚乙烯。

Stereon[®] 840a是从Firestone购得的苯乙烯-丁二烯嵌段橡胶。

Nucrel[®] 0903是从E.I.DuPont de Nemours 购得的含占共聚物重量9%的异丁烯酸的乙烯-异丁烯酸共聚物。

Finaclear[®] 520 是从Fina获得的苯乙烯-丁二烯二嵌段共聚物。

ES 5350是从BASF公司购得的高冲击性聚苯乙烯。

表 1

样品	QUANTUM LM-6187	STEREON 840A	FINACLEAR 520	NUCREL 0903	ES 5350	发泡时间
1	100	0	0	0	0	48-50
2	85	15	0	0	0	8-16
3	0	0	0	100	0	30-32
4	0	0	0	85	0	20-24
5	0	0	15	85	0	20-24
6	45	0	15	40	0	28-30
7	65	0	15	20	0	44-45
8	50	0	10	40	0	42-44
9	55	10	0	0	35	5-6
10	35	0	10	20	35	18-20
11	65	0	10	0	25	8-16
12	65	10	0	0	25	8-16
13	45	0	10	20	25	26-28

如样品1中48至50小时的高发泡时间所示,单独使用高密度聚乙烯为抗HIPS层上的化学侵蚀提供了好的保护。然而,纯高密度聚乙烯膜在商业上不宜于作为保护膜,因为它与HIPS 热塑性树脂片层没有粘合性。因此,在商业应用中必须加入如嵌段苯乙烯/丁二烯共聚物的组分以提高粘合性。然而如样品2所示,加入仅15%的苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物极大地将发泡时间从48-50小时降低至8-16小时。

样品3中,为乙烯异丁烯酸共聚物的100%的Nucrel组合物也提供了如30-32小时发泡时间所示的良好的抗HIPS 热塑性层上的化学侵蚀的性能。丙类酸或异丁烯酸的乙烯共聚物也提供了聚氨酯甲酸乙酯泡沫粘合性。然而,纯Nucrel不能象高密度聚乙烯膜(样品1)一样提供良好的抗发泡性力。并且如所料,如样品4和5所示,加入嵌段苯乙烯/丁二烯共聚物也降低了Nucrel乙烯-异丁烯酸共聚物膜中的发泡时间。

可以预料将含有橡胶和高密度聚乙烯(8-16小时)的样品的组合物与含有橡胶和Nucrel (20-24小时)的样品4或5的组合物混合将提供一具有在8-16小时和20-24小时之间某一发泡时间的最终组合物。然而没有意料到,如样品6-8所示这种混合具有相反效果并且协同地增加了发泡时间。当保持嵌段苯乙烯丁二烯共聚物的量为相同重量百分比时,样品6中将乙烯-异丁烯酸共聚物,高密度聚乙烯和苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物混合增加了发泡时间,高于或超出各个二成份组合物本身产生的发泡时间。如样品7和8所示,乙烯-异丁烯酸共聚物量降低至20%或苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物量的轻微降低,产生了一具有差不多接近纯高密度聚乙烯的发泡时间的组合物,总之通过苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物的掺入而获得增强的粘合力的优点。

如前所述，聚合物膜组合物可选择性地含有高冲击性聚苯乙烯聚合物。样品9-13表明共聚物对于包含高冲击性聚苯乙烯的聚合物膜组合物的效果。如样品9,11和12的低发泡时间所示，高冲击性聚苯乙烯，高密度聚乙烯和苯乙烯嵌段共聚物的掺合没有为抗高冲击性聚苯乙烯热塑性合成树脂片层上的化学侵蚀提供适宜的保护作用。然而，加入乙烯-异丁烯酸共聚物提高了甚至包含高冲击聚苯乙烯的组合物的发泡时间。这也是出人意料的，因为本身将提供良好抗发泡性的高密度聚乙烯的相对比例在含有乙烯异丁烯酸共聚物的那些组合物中被降低。然而，抗发泡性还是增加了。

实施例2

试验聚合物膜片抗冲击性聚苯乙烯片上的化学侵蚀的有效性。在此实施例中，使用如上述实施例1中记录的制造片的层压制作的相同方法和试验方法。

用下列组分制备聚合物膜。

Nucrel[®] 0903为乙烯-异丁烯共聚物。

Finaclear[®] 520为苯乙烯-丁二烯二嵌段共聚物。

Quantum[®] LM 6187为高密度聚乙烯。

ES 5350为高冲击性聚苯乙烯

表 2

样品	NUCREL 0903	FINACLEAR 520	QUANTUM LM 6187	ES 5350	34C 141b 时间
1	0	0	0	0	2-3
2	0	0	100	0	50-52
3	0	15	85	0	16-18
4	2.5	15	82.5	0	8-16
5	2	15	80	0	44-45
6	10	15	75	0	44-46
7	15	15	70	0	44-46
8	20	15	65	0	42-46
9	30	15	55	0	26-28
10	40	15	45	0	26-28
11	85	10	0	0	20-24
12	0	10	65	25	8-16
13	2.5	10	62.5	25	8-16
14	5	10	60	25	16-18
15	10	10	55	25	24-26
16	15	10	50	25	24-26
17	20	10	45	25	24-26
18	30	10	35	25	16-18
19	40	10	25	25	18-20

样品1, 其中没有聚合物膜, 其结果表明HIPS ES 7100层在仅 2 至3小时内发泡。样品2, 纯高密度聚乙烯膜用作保护层, 发泡发生在 50-52小时。然而如上面提到的, 仅包含高密度聚乙烯的保护膜在工业上不实用。如样品3, 当将一些苯乙烯嵌段共聚物掺入高密度聚乙烯膜中时, 发泡时间被大大降低至16-18小时。然而, 苯乙烯嵌段共聚物颗粒的掺入对于提高聚合物膜和HIPS热塑性合成树脂片之间的粘合力是必需的。如样品4中, 将少量乙烯异丁烯酸共聚物掺入到聚合物膜中, 其占聚合物膜重量的2.5%重量, 导致了发泡时间的进一步降低, 这显然表明共聚物一般将对聚合物膜的保护作用产生不利影响。

意外地是, 如样品5所示, 进一步乙烯-异丁烯酸共聚物加入到聚合物膜组合物中, 将发泡时间从8-16小时大大地增加到44-45小时。因此, 大于2.5%重量的乙烯-异丁烯酸共聚物的量对协同地增加泡时间是有效的。如样品9 所示引人注目的发泡时间的增加一直持续到乙烯-异丁烯酸共聚物的量达聚合物膜重量的30%重量, 此时发泡时间降低至16-28小时。然而, 使用大于30% 重量的共聚物的量的样品 9-11中的发泡时间仍比共聚物量为0或2.5%的样品1, 3和4高。因此, 对于为获得发泡时间的改善可以加入聚合物膜组合物中的乙烯-异丁烯酸共聚物的量没有高限。然而, 出于成本考虑和获得最佳协同效果, 优选为共聚物量为大于聚合物膜组合物重量的2.5%, 小于30%。

样品12-19与样品1-11 不同在于前者在聚合物膜组合物中含有添加组分, 高冲击性聚苯乙烯。样品12和样品13 的比较表明高冲击性聚苯乙烯的加入多少降低了发泡时间, 而且, 如样13所示, 当仅 2.5%重量的乙烯-异丁烯酸共聚物加入到聚合物膜组合物中时, 没有

明显可观察到的改善。然而,如样品14所示,加入5%重量的Nucrel共聚物时,发泡时间加倍,增加至10%重量时,发泡时间继续增加,达至20%重量时,发泡时间保持稳定,接着达到或超过30%重量时,发泡时间又降低,因此,尽管加入了对聚合物膜的保护作用有不利影响的高冲击性聚苯乙烯,Nucrel 的加入还是大大地增加了该组合物的发泡时间。

实施例3

在此实施例中,试验了不同种类的乙烯-乙酸共聚物对聚合物膜抵抗相邻HIPS层发泡的效果。使用如上述实施1和2中相同的方法,试验了不同组合物的发泡时间,示于表3中。将20%重量的不同种类的Nucrel乙烯-乙酸类共聚物加入至包含65%重量的Quantum LM-6187(高密度聚乙烯)和15%重量的Funaclear 520(苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物橡胶)的聚合物膜组合物中。不同类型的Nucrel 共聚物的组合物如下所示:

Nucrel 1202HC含12%重量的异丁烯酸,熔体指数为2;

Nucrel 31001含10%重量的丙烯酸,熔体指数为1.3;

Nucrel 0407熔体指数为7,含4%重量的异丁烯酸,Nucrel 0902熔体指数为2,含9%重量的异丁烯酸;Nucrel 0903熔体指数为3,含9%重量的异丁烯酸。

表 3

样品	NUCREL 1202HC	NUCREL 31001	NUCREL 0407	NUCREL 0902	NUCRREL 0903	发泡时间 AT 35C 141b
1	20	0				44-46
2	-	20				28-30
3	-	0	20			24-27
4	-	0		20		42-44
5	-	0			20	42-44

上面实验结果表明虽然异丁烯酸比丙烯酸作用好得多,丙烯酸仍可提供为一种抵抗141b发泡作用的方法。进一步,虽然占乙烯-异丁烯酸共聚物重量的仅4%重量的异丁烯酸继续提供一种抵抗141b发泡作用的方法,更佳量为如样品1、4和5所示大于4%重量。

当制造作为保护性聚合物膜的任何新的组合物时,一个重要的考虑是它们的再次研磨/回收能力。无论使用复合挤压或层压方法,都制造了一包含粘合到保护膜上的热塑性合成树脂片的可热成型的

内面衬垫片。接着将这些片热成型,修剪掉多余部分。被修剪下来的部分不是被放弃,而是被回收至用来制造热塑性合成树脂片的挤压机中。热塑性合成树脂片典型地由高冲击性的聚苯乙烯制成。因为这些碎片和修剪部分含有高冲击性聚苯乙烯片和由聚烯,共聚物,苯乙烯嵌段共聚物组成的保护膜,那么现在将碎片和修剪部分回收至用来制备合成树脂片的未用过的高冲击性聚苯乙烯原料中则将至少三种其它聚合物组合物引入至原料HIPS中。结果,该热塑性合成树脂片的机械性能可能受到加入的碎片和修剪部分的影响。具体地,我们发现含有95%重量的ES 7100和5%重量的ES 7860这两种,从BASF公司购得,两种的高冲击聚苯乙烯的原料组合物被挤压通过Brabender 3/4英寸单螺旋挤压机,在8秒注射时间上在具有2000 °C的筒温的28—吨Arburg上注压,此后产生了具有约200英寸-lb 的加德尔冲击(Gardner impact)的0.125英寸厚的热塑性合成树脂片。然而,当含有占聚合物膜组合物重量20%的Nucrel 0903。15%的Finaclear 520和65% Quantum LM 6187的10%重量的聚合物膜组合物被加入到含85%重量ES 7100和5%重量ES 7860的混合物中时,该混合物的加德尔冲击降至110英寸-lb。因此,将碎片,或修剪部分加入到原料高冲击性聚苯乙烯混合物中致使总的混合物包含10% 重量的聚合物膜组合物降低了加德尔冲击强度。

然而,我们发现可通过进一步将少量苯乙烯嵌段共聚物,优选为苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物加入到含有聚合物膜组合物原料高冲击性聚苯乙烯混合物能增加加德尔冲击强度。例如,将仅1% 重量的FINACLEAR 520苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物橡胶加入到原料高冲击聚苯乙烯和10%重量的聚合物膜组合物的混合物中,使热塑性合成树

脂片的加德耳冲击强度增加至290英寸/lb, 该值大大地超过了只有原料高冲击聚苯乙烯的冲击强度。

因此, 本发明的进一步的特点包括了一种回收方法, 该方法包括将高冲击聚苯乙烯组合物与可热成型内面衬垫原料熔化掺合, 所述内面衬垫原料包括一层热塑性合成树脂片原料和一聚合物膜, 并熔化掺合有效量的合成嵌段共聚物橡胶, 有效量被认为是足以将从所述组分制成的一片原料的加德耳冲击强度提高至所需水平, 优选加德耳强度为180英寸-lbs或更大, 更优选加德耳强度为200英寸-lbs, 最优选为250英寸-lbs或更大。 苯乙烯嵌段共聚物的适宜量为占熔化掺合中聚合物膜原料和苯乙烯嵌段共聚物重量的0.5%至2%。

在此方法中, 苯乙烯嵌段共聚物是分别加入到原料高冲击性聚苯乙烯, 碎片和修剪部分中, 而不是将添加量的合成嵌段共聚物橡胶加入聚合物组合物中。我们发现聚合物膜组合物中的增加量的苯乙烯嵌段共聚物对于聚合物膜组合物的抗发泡能力有不利影响。因此, 优选地为将苯乙烯嵌段共聚物分别加入到原料高冲击性聚苯乙烯, 碎片和修剪部分中, 并将它们一起挤压形成能通过复合挤压或层压粘合到聚合物膜组合物上的热塑性合成树脂片。

说明书附图

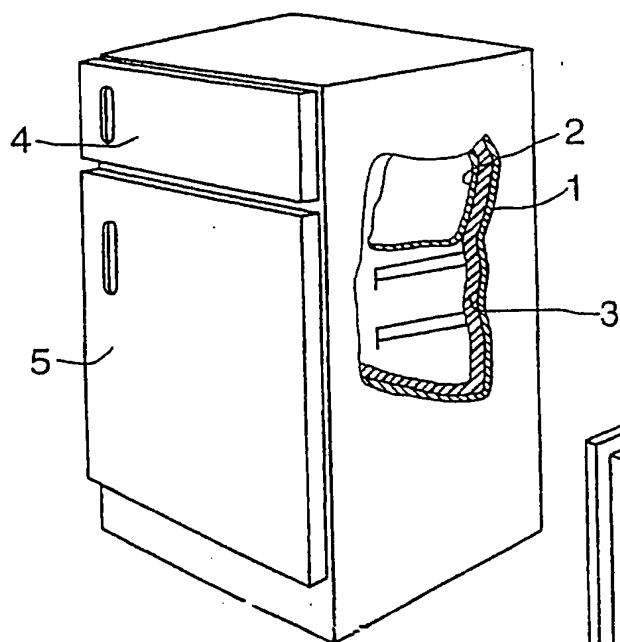


图 1

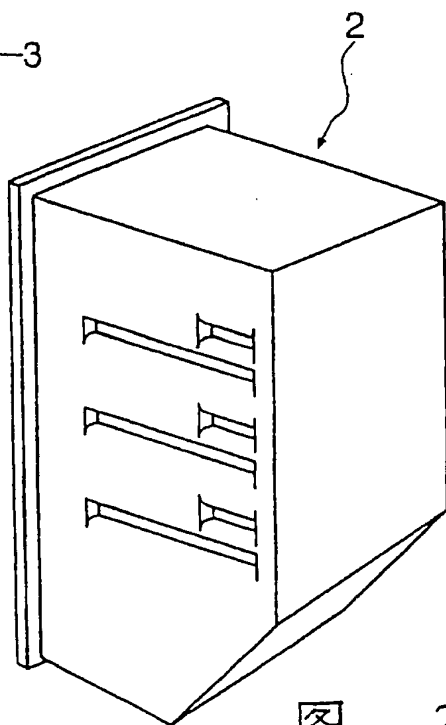


图 2

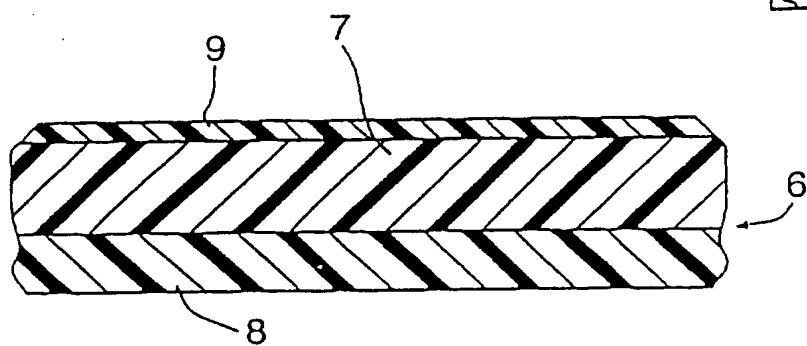


图 3